

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-271018

(43)Date of publication of application : 02.10.2001

(51)Int.Cl.

C09D 11/18

(21)Application number : 2000-087317

(71)Applicant : MITSUBISHI PENCIL CO LTD

(22)Date of filing : 27.03.2000

(72)Inventor : MORITA MASAOKI

SUZUKI SUSUMU

TAKAYANAGI TOSHIKI

KOBAYASHI KYOKO

(54) OILY INK FOR BALLPOINT PEN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an oily ballpoint pen ink which has an excellent anti-sagging performance.

SOLUTION: This oily ballpoint pen ink is characterized comprising at least an oil-soluble dye, a resin and an organic solvent and further containing chromatic color organic pigment particles which gives desired color drawn lines by combining with the oil-soluble dye, and the chromatic color organic pigment particles exist in the state of fine particles which have an average particle diameter of 100 nm to 400 nm and are not dissolved in the ink.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-271018

(P2001-271018A)

(43) 公開日 平成13年10月2日 (2001.10.2)

(51) Int. Cl.

識別記号

F I

キーワード (参考)

C 0 9 D 11/18

C 0 9 D 11/18

4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-87317 (P2000-87317)

(22) 出願日 平成12年3月27日 (2000.3.27)

(71) 出願人 000008657

三菱鉛筆株式会社

東京都品川区東大井5丁目23番37号

(72) 発明者 森田 昌明

群馬県藤岡市立石1091番地 三菱鉛筆株式

会社群馬研究開発センター内

(72) 発明者 鈴木 進

群馬県藤岡市立石1091番地 三菱鉛筆株式

会社群馬研究開発センター内

(74) 代理人 100112335

弁理士 藤本 英介 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 油性ボールペンインク

(57) 【要約】

【課題】 優れた垂れ下がり防止性能をもった油性ボールペンを提供すること。

【解決手段】 油溶性染料と樹脂と有機溶剤を少なくとも含有し、更に上記の油溶性染料との組み合わせで所望のカラー筆記描線となる有彩色の有機顔料粒子を含むことを特徴とする油性ボールペンインク。及び上記の有彩色の有機顔料粒子は、平均粒子径で100nmから400nmでインク中に溶解しないで微粒子となって存在していることを特徴とする。

(2)

特開2001-271018

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 油性性染料と樹脂と有機溶剤を少なくとも含有し、更に上記の油性性染料との組み合わせで所望のカラー筆記描線となる有彩色の有機顔料粒子を含む塗料を特徴とする油性ボールペンインク。

【請求項2】 有彩色の有機顔料粒子が、平均粒子径で100nmから400nmでインク中に溶解しないで微粒子となって分散していることを特徴とする請求項1記載の油性ボールペンインク。

【請求項3】 有彩色の有機顔料粒子が、インク全量中に1〜15重量%含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の油性ボールペンインク。

【請求項4】 有彩色の有機顔料粒子が、ポリビニルブチラール樹脂で分散されていることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

【請求項5】 インクの粘度が35℃で1000mPa・secから5000mPa・secであることを特徴とする請求項1〜4のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

【請求項6】 有彩色の有機顔料粒子が550nmより長波長側に分光反射率急増領域をもち、且つ550〜700nmの波長範囲におおきな拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性性染料との組み合わせで概略赤色であることを特徴とする請求項1〜5のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

【請求項7】 有彩色の有機顔料粒子が550nmより長波長側に分光反射率急増領域をもち、且つ550〜700nmの波長範囲におおきな拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性性染料との組み合わせで概略黒色であることを特徴とする請求項1〜5のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

【請求項8】 有彩色の有機顔料粒子が450nmより長波長側に分光反射率急増領域をもち、且つ450〜700nmの波長範囲におおきな拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性性染料との組み合わせで概略緑色であることを特徴とする請求項1〜5のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

【請求項9】 有彩色の有機顔料粒子が400〜500nmの波長範囲に最大拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性性染料との組み合わせで概略青色であることを特徴とする請求項1〜5のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

【請求項10】 有彩色の有機顔料粒子が400〜500nmの波長範囲に最大拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性性染料との組み合わせで概略緑色であることを特徴とする請求項1〜5のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

【請求項11】 有彩色の有機顔料粒子が400〜500nmの波長範囲に最大拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性性染料との組み合わせで概略黒色であることを特徴とする請求項1〜5のいずれかに記載の

油性ボールペンインク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、油性ボールペンインクに関し、特にボールペン先(チップ)を下向きに放置したときのインクの垂れ下がりを抑ええる性能、いわゆる垂れ下がり防止性に優れた油性ボールペン用インク組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】油性ボールペン用インク組成物としては、多数のものが提案されている。例えば特開平08-311388号には、塗料でよく使用されるタレ止め剤である脂肪酸アミドを使用して、垂れ下がり現象や筆跡のカスレ、鋭切れ、滲みがなく、任意複写などの高圧下における耐久性を付与でき、滑らかで良好な書き味が得られるインク組成物が、特開平10-195365号には、一次平均粒子径7〜40nmのシリカを添加することで、ペン先からのインク漏れの発生しないボールペン用油性インク組成物が提案されている。

【0003】またインクに剪断減粘性を付与することによりインク収容筒内の粘度を比較的高粘度にして筆記時には低粘度になるところから、筆記感を調節し、インク保持性を高め先端からのインク漏れを防止する例として、特開平11-116879号には架橋型アクリル重合体を配合して、インクに剪断減粘性を付与したり、特開平10-251587号にはN-ビニルアセトアミド重合体を含有させたり、また特開平9-78021号には架橋型N-ビニルアセトアミド系ポリマーを配合した油性ボールペン用インク組成物などによって、ボールペンチップを下向きに放置したときのインクの垂れ下がりを抑ええる性能、いわゆる垂れ下がり防止性を発揮させることが記載されている。

【0004】さらに特開平6-313143号では着色剤、溶剤および添加剤とからなり、剪断速度400s⁻¹での粘性が100mPa・S以下でかつ剪断速度5s⁻¹での粘性が1000mPa・S以上であることを特徴とするボールペン用インクで、ボテ現象、直流現象を防止している。また特開平6-313144号では着色剤、溶剤および添加剤とからなる油性ボールペンインクにおいて、溶剤中に蒸気圧0.1mmHg(20℃)以下の有機溶媒を50重量%以上含有し、インクの粘度が剪断速度400s⁻¹において100mPa・S以下でかつ剪断速度5s⁻¹において1000mPa・S以上であることを特徴とする油性ボールペンインクで、ボテ現象、直流現象を防止すること等が記載されている。

【0005】また、特開平6-157966号の実施例2ではシアニンブルーBWSとスピロンバイオレットCRH、ベンジルアルコール、トリブイロビレングリコールモノメチルエーテル、ケトン樹脂、と溶剤である4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンの混合例がある。これら60〜70

(3)

特開2001-271018

3

℃で4時間攪拌後1日放置後確認すると、流動性のほとんど無く筆記できなかった。また、加圧通過すると、インク全量通過できず、一部紫色のインクが得られ、潤滑性能は良いが、これの垂れ下がり試験は満足できるレベルではなかった。

【0006】特開平11-293174号では、実施例3にカーボンブラックと染料を配合した黒インクの例があるが、これを追試して筆記試験機で500m筆記した後、垂れ下がり試験を実施すると、初回と比べて満足できるレベルではなかった。インキに剪断減粘性を付与したものは、筆記時に粘度が低くなることから、塗量が過剰に出る場合があり、一般にボールを回転させそこにインクを乗せ紙面等にインクを転写する、いわゆる油性ボールペンは水性ボールペンと異なり、キャップをしなくても良いように蒸気圧の低い溶剤を使用しているため、その場合、過剰インクが紙面に裏抜けするといった不具合がある。

【0007】またインキを吐出するボールペンチップの先端開口部を広く設定するとインキ漏れが発生しやすくなり、またインキの吐出量が比較的少なく調節し、着色剤を高濃度に使用して濃度を確保した場合、これらのものにいわゆるタレ止め剤的なものを別途配合することは、高濃度着色剤を含む油性ボールペンでは、他の配合成分の配合割合を減小させ、溶剤や樹脂成分が減少すると溶解性、固着性に不具合を生じ、また、サインペン、水性ボールペンと異なりインク粘度が高いため、加工が煩雑になるといった欠点もある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の課題に鑑みなされたものであり、優れた垂れ下がり防止性能をもった所望のカラー筆記描線となる油性ボールペンを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の課題を解決するために種々検討した結果、特定の平均粒子径の有色の有機顔料粒子が筆記描線と概略同様な領域に反射光をもつため、優れた垂れ下がり防止性能をもち、且つ着色剤の一部として機能するので描線濃度の低下することがないことを見出し、本発明の油性ボールペンを完成した。

【0010】即ち、本発明は、(1) 油性性染料と樹脂と有機溶剤を少なくとも含有し、上記の油性性染料との組み合わせで所望のカラー筆記描線となる有色の有機顔料粒子を含む事を特徴とする油性ボールペンインク。

(2) 有色の有機顔料粒子が、平均粒子径で100nmから400nmでインク中に溶解しないで微粒子となって分散していることを特徴とする請求項1記載のボールペンインク。

【0011】(3) 有色の有機顔料粒子が、インク全量中に1~15重量%含むことを特徴とする請求項1又は

4

2に記載のボールペンインク。

(4) 有色の有機顔料粒子が、ポリビニルブチラール樹脂で分散されていることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載のボールペンインク。

(5) インクの粘度が35℃で1000mPa・secから5000mPa・secであることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載のボールペンインク。

【0012】(6) 有色の有機顔料粒子が550nmより長波長側に分光反射率急増領域をもち、且つ550~700nmの波長範囲におおきな拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性性染料との組み合わせで赤色であることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

(7) 有色の有機顔料粒子が550nmより長波長側に分光反射率急増領域をもち、且つ550~700nmの波長範囲におおきな拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性性染料との組み合わせで概略黒色であることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

【0013】(8) 有色の有機顔料粒子が450nmより長波長側に分光反射率急増領域をもち、且つ450~700nmの波長範囲におおきな拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性性染料との組み合わせで概略緑色であることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

【0014】(9) 有色の有機顔料粒子が400~500nmの波長範囲に最大拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性性染料との組み合わせで概略青色であることを特徴とする請求項記載の油性ボールペンインク。

(10) 有色の有機顔料粒子が400~500nmの波長範囲に最大拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性性染料との組み合わせで概略緑色であることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

(11) 有色の有機顔料粒子が400~500nmの波長範囲に最大拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性性染料との組み合わせで概略黒色であることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

【0015】上記の本発明では、油性性染料との組み合わせで有色の有機顔料粒子が筆記描線と概略同様な領域に反射光をもつため、優れた垂れ下がり防止性能ももちかつ着色剤の一部として機能するので、描線濃度の低下する事もない。これら有色の有機顔料粒子がなぜ優れた垂れ下がり防止性能もつかは不明ではあるが、インク中に溶解しないで微粒子となって分散していることによると考えられる。有色顔料単独では、筆記描線濃度が薄く、また、色相の調整が困難である。そのため、染料と併用することが良い。

(4)

特開2001-271018

5

6

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。有彩色の有機顔料は、白色の有機顔料以外のものであればよく、その粒子径は、平均粒子径で100nmから400nmであることが好ましい。100nm以下だと垂れ下がり防止性能の効果が少なくなる。また400nm以上になると保存安定性が悪くなる。尚ここでいう平均粒子径は、光(レーザ)散乱解析式粒度分布測定装置で測定したものである。

【0017】インク全量における有彩色の有機顔料粒子の配合量は、1重量%から15重量%含むことが好ましく、1重量%以下では垂れ下がり防止性能の効果が少なくなる。15重量%より多く含むと、保存安定性が悪くなる。特にポリビニルブチラール樹脂は有彩色の有機顔料粒子を安定に分散維持し、他のインク構成成分とも相溶性がよく最も好ましい。

【0018】本発明のインクの粘度は35℃で1000mPa・secから5000mPa・secであることが好ましい。1000mPa・sec以下では、垂れ下がり防止性能の効果が少なくなる。また5000mPa・sec以上では、筆記時に重たく感じる。黒インクに無彩色微粒子の一つカーボンブラックを使用しないのは、その粒子が硬く、インキを吐出するボールペンチップの先端開口部を次第に大きくする不具合がある。その結果、垂れ下がり防止性能悪化させ好ましくない。

【0019】本発明で用いられる油性染料は、従来使用している主としてアルコール可溶性染料が好ましく使用することができる。例えば、田岡染料製造(株)製のRhodamine B Base (C.I.Solvent Red 49)、中外化成(株)製のSolvan Red 3R (C.I.Solvent Red 18)、National Aniline Div.製のMethyl Violet 2B Base (C.I.Solvent Violet 8)、BASF社製のVictoria Blue 4R (C.I.Solvent Blue 2)、NIGROLINE BASE LK (C.I.Solvent Black 5)。

【0020】オリエント化学工業(株)製のVALIFAST YELLOW 3104 (C.I.Solvent Yellow 19)、VALIFAST YELLOW 3105 (C.I.Solvent Yellow 21)、SPIRIT BLACK AB (C.I.Solvent Black 5)、VALIFAST BLACK 3804 (C.I.Solvent Black 34)、VALIFAST YELLOW 1109、VALIFAST ORANGE 2210、VALIFAST RED 1320、VALIFAST BLUE 1605、VALIFAST VIOLET 1701、保土谷化学工業(株)製のSpilon Black QNH Spectral (C.I.Solvent Black 43)、Spilon Yellow C-QNH、Spilon Yellow C-QNH、Spilon Red C-QH、Spilon Red C-BH、Spilon Blue BPNH、S.B.N.Blue 701、Spilon Blue C-QH、Spilon Violet C-QH、S.P.T. Orange-6、S.P.T. Blue-111などが例示できる。

【0021】なお、インク全量における油性染料の配合量は、4重量%から39重量%の範囲で含むことが好ましい。油性染料が4重量%以下では有彩色の有機顔料粒子との併用効果が少なくなる。また、粘度が高くなり

足気味等になる。また、39重量%より多く含むと、有彩色の有機顔料粒子の安定に維持されにくく、保存安定性が悪くなり、また、粘度も高く配合しても、高くないため無駄である。

【0022】本発明に用いられる有彩色の有機顔料粒子としては、用いられる有機溶剤、好ましくはアルコール系溶剤に溶解せず樹脂で均一に分散するものであればよく、市販の有機顔料が使用できる。特に上記の油性染料との組み合わせで所望のカラー筆記描線となる有彩色粒子として、550nmより長波長側に分光反射率急増領域をもち、550～700nmに大きな拡散反射光をもつものの例を挙げる。但し、分光反射率急増領域とは横軸に波長、縦軸に波長における有顔料粒子の分光反射率(%)の測定データをとってグラフ化したときの急上昇カーブを示すものを言う。

【0023】なお、本発明の有彩色の有機顔料粒子の分光反射率は、分光光度計U3300(株)日立製作所製)にU3300用150φ積分球(株)日立製作所製)を装着して以下の条件で測定したものである。

条件[データモード: %T、スキャンスピード: 600nm/min、波長範囲: 800.00～400.00nm、スリット5.0nm、ベースライン補正: 酸化アルミニウム板、サンプリング間隔: 1nm、副白板: 酸化アルミニウム板、試料は直径が約20mmの錠剤にして測定した。]

【0024】分光反射率が上記の条件に相当するものは請求項6(描線が赤色)と請求項7(描線が黒色)の2種類がこれに相当する。この場合、限定するものではないが、

・描線が赤色の場合は、油性染料には黄色と赤色との組み合わせ(実施例1)

・描線が黒色の場合は、油性染料には黄色と紫色との組み合わせ(実施例8)が好ましい。その他にC.I.Solvent Black 43等の黒色染料を添加しても良い。

【0025】かかる描線を必要とする有顔料粒子に用いられるものとしては、例えばC.I.Pigment Red 17、144、166、170、177、202、214、220、254などが挙げられる。市販されている具体的な商品名としてはCiba Spectral Chemicals社製のCromophthal DPP Red BD、Cromophthal 1 DPP Red BP、Cromophthal Red DPP、Irgazin DPP Red BD、Irgazin DPP Red BTR、Cromophthal Red A 2B、Cromophthal Red A 3B、Cromophthal Scarlet R、Cromophthal Scarlet RM、Cromophthal Red BR、Cromophthal Red BRN、Cinquaasia Magenta B-RT 343D、Cinquaasia Magenta RT 235D、Cinquaasia Magenta RT 343D、Cinquaasia Magenta TR 235-6。

【0026】大日精化工業(株)製のDainichi Fast Poppy Red G、Dainichi Fast Poppy Red R、Bayer社製のBayferroxRed110M、BayferroxRed120M、BayferroxRed130M、Cappelle社製のToluidineRed0333C、ToluidineRedR N0333C、BomitolRedBM、Bomitol Red4844C、LysopacRe

7

dH841C, CappelletRed4435B, CappelletRed4437B, Minera
IOrangeThioSGL, MineralOrangeThioSGL, MineralOr
angeSolipurGH, MineralRedSolipur3BH, LvsopacRed703
OC, Marcos社製のCopperas Red R9998.

【0027】BASF社製のSicoredL3750, LithoIScharlac
hl4301, LithoRechtmaroonL4763, SicoFlush-P-Maroon
4763, PalliogenRedVioletL5080, SicoTransRedL2817, S
icomminRedL3025, SicomminRedL32305, SicoFastScarletL
4252, Heubach社製のHeucotronRed230, PalliogenRed388
GHQ, PalliogenMaroonL3920, PalliogenRedL4210, Ciba-G
eney社製の"Horna Molybdator, MLN-74-5Q", "Horna Mo
lybdateor, MLN-740-Q", "IrgaliteRed3RS", WacoSung社
製のTolundineRedL, TolundineRedK, BonRedSR, BonRed
3M, BonRedHP, FastBordeauxC, LakeRedC-500, LakeRed
C-900, FastRedFGR, ChromophthalRedA2B, ChromophthalR
edA3B, Hoechst社製のNovopermRedVioletRShew, Perma
nentBordeaux FGR, PermanentRedFGR70, HostapermRosa
E, Novoperm Red F3RK70, Miles社製のQuindMagentaR
V6832, BayerMöbav社製のPerrindolmaroonR6422, Sandoz
社製のGraphotIredSBL5などがある。

【0028】次に有彩色の有機顔料粒子が400～500
nmに最大拡散反射光をもつものの例を挙げる。但
し、最大拡散反射光とは横軸に波長、縦軸に波長におけ
る有機顔料粒子の分光反射率(%)の測定データをと
ってグラフ化したとき400～500nmで最大値(極
大値)を示すものを言う。

【0029】かかる描線を必要とする有機顔料粒子の場
合としては、請求項9(描線が青色)と請求項10(描
線が緑色)及び請求項11(描線が黒色)の3種類がこ
れに相当する。この場合、限定するものではないが、
・描線が青色の場合は、油溶性染料として紫色または青
色を組み合わせ(実施例3、4)
・描線が緑色の場合は、油溶性染料として青色を組み合
わせ(実施例7)
・描線が黒色の場合は、油溶性染料として紫色と青色と
を組み合わせ(実施例9)ることが好ましい。その他にC.
I. Solvent Black 43等の黒色染料を添加しても良い。

【0030】かかる描線を必要とする有機顔料粒子の場
合、例えばC.I. Pigment Blue 15、15:1、15:2、15:3、1
5:4、15:6、15、17、28、29、36、C.I. Pigment Blue 60
などが挙げられ、具体例としては、CIAMANT社製のGrap
htolBlue2GL5, SandorinBlueRL, SandorinBlue91052, I
CI社製のLuxettracyanine CSN, Möbav社製のPalomarBlue
B4806, PalomarBlueB4707, Worlee社製のEndurophthal B
lue BT-788Q, Cappellet社製のPhthalocyanineBlueRS1517
C.

【0031】Cappellet社製のPhthalocyanineBlueRS1517
C, BASF社製のHelioGenBlueL6920, HelioGenBlueL6875
F, HelioGenBlueL6901F, HelioGenBlue 6905F, HelioGe
nBlueL6975F, HelioGenBlue 6989F, HelioGenBlueL7072

(5)

特開2001-271018

8

D, HelioGenBlueL7080, HelioGenBlueL7101F, HelioGen
BlueL6700F, Zeneca社製のMonastralBlueFBN, Monastr
alBlueCSN, MonastralBlueFNK, MonditeBlueRL, Franco
lor社製のCatuliaCyanineL.P5, WacoSung社製のCyanineB
lueA-1700, CyanineBlueB-7000, CyanineBlueB-7800, C
yanineBlueB-7800, CyanineBlueB-8000, Sun社製のSunf
astBlue249-1282, Francolor社製のCatuliaCyanineL.J
S, Hoechst社製のHostapermBlueBLF, RenolBlueA2RE, Ci
baGeigy社製のIrgaliteBlueGLNF, IrgaliteBlueGLVD, I
rgazinBlueATC,

【0032】Shepherd社製のSovereignBlue385, Hollar
dBlue212, KingfisherBlue211, KingfisherBlue211, OI
ympicBlue190, Luh社製のUltramarineBlue, DaiColorIt
aly社製のBlueEP37, Chromofine Blue4920, Worlee社製
のEndurophthal Blue BT-729Q, Heubach社製のHeucosinB
lueGL737, HeucosinBlueHS-5000, LackechtBlueGL737,
Kenalake社製のKenalakeLFBKX, CibaSpecialtyChemical
社製のCROMPHAL Blue A3R, MICROLITH Blue 4G-WA,
Ciba-Geigy社製のMICROLITH Blue 4G-A, 大日精化工業
(株)製のChromofine Blue 4930, Chromofine Blue 51
88, ChromofineBlue SR5020, 大日本インキ化学工業
(株)製のFastogen Blue 5030L, Fastogen Blue 5420S
D, Fastogen Blue 5502, Fastogen Blue TCR-F, Fastog
en Blue EP-7, 山陽色素(株)製のCyanine Blue G-13
4, Cyanine Blue SAS, Cyanine BlueKRS, Cyanine Blue
4033などがあげられる。

【0033】また有彩色の有機顔料粒子が450nmより
長波長側に分光反射率急増領域をもち、450nmから7
00nmにおおきな拡散反射光をもつものの例を挙げ
る。但し、かかる描線を必要とする有機顔料粒子の場合
としては請求項8(描線が緑色)の1種類が相当する。
この場合、限定するものではないが、

・描線が緑色の場合、油溶性染料としては青色との組み
合わせ(実施例5、6)が好ましい。

【0034】描線がかかる緑色の場合の有機顔料粒子と
しては、例えばPigment Yellow 1, 3, 12, 13, 14, 1
6, 17, 55, 81, 83, 74, 93, 94, 95, 97, 109, 110, 1
20, 128, 138, 147, 154, 155, 167, 185, 191などが挙
げられ、具体例としては、BASF社製のPaliotol Yellow
2140H, Sicopal Yellow L1110, Sicopal Yellow L110
Q, Sicotan Yellow L1912, Sicommin Yellow L1622, Sic
omin Yellow L16305, Sicommin Yellow L1635S, Sicoitra
ns Yellow L1916, Sico Yellow 1252HD, PalliogenYello
w L1482, Palliogen Yellow L1560, Paliotol Yellow D1
155, Paliotol Yellow L096GH, Ciba-Geigy社製のHorn
a Chrome Yellow GAKH-15, Horna ChromeYellow GAKH
-35, Horna Chrome Yellow GU-15-SQ, Irgazin Yellow
Q, Irgazin Yellow 2RLT, Irgazin Yellow 3RLTN, Irg
azin Yellow 5GLT, Irgazin Yellow 2GLTE, Bayer社製
のBayferrox 915, Bayferrox 920, Bayferrox 342Q, Ba

vyferrox 3919, Bayferrox 3920,

【0035】Hoechst社製のNovoperm Yellow H2G, Hostaperm Yellow H4G, Hostaperm Yellow H3G, Hostaperm Yellow H6G, Novoperm Yellow F2G, Novoperm Yellow H R70, 山陽色素(株)製のPigment Yellow 171Z, Pigment Yellow 1450, Pigment Yellow 1710, Pigment Yellow 1711, Pigment Yellow 1707, Pigment Yellow 8104, Pigment Yellow 1425, Light Fast Pigment Yellow R, 大日精化工業(株)製のSEIKA FAST YELLOW 10GH, SEIKA FAST YELLOW A-3, SEIKA FAST YELLOW 2035, SEIKA FAST YELLOW 2054, SEIKA FAST YELLOW 2300, SEIKA FAST YELLOW 2200, SEIKA FAST YELLOW 2270, SEIKA FAST YELLOW 2400(B), SEIKAFast YELLOW 2500, SEIKAFast YELLOW 2600, SEIKAFast YELLOW ZAY-260, SEIKAFast YELLOW 2700(B), SEIKAFast YELLOW 2770, Clarian社製のSanderin Yellow 4G, PV Fast Yellow HGR, Novoperm Yellow FGL, Novoperm Yellow H10G01, HANSA Yellow 10G, PV Fast Yellow H2G-01, Permanent Yellow NCGなどがある。

【0036】有機溶剤は、粘度調整と染料の溶解促進のために添加するものであり、上記した有彩色の有機顔料粒子を溶解しないものであればよく、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール等のグリコール系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリ

【0037】プロピレングリコールモノノルマルブチルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノノルマルブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノフェニルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノノルマルブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノフェニルエーテル等のエーテル系溶剤、ベンジルアルコール、 α -メチルベンジルアルコール等のアルコール系溶剤やプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、N-メチル-2-ピロリドン、水などが使用できる。これらの溶剤は単独あるいは混合して使用することができる。その使用量はボールペン用油性インキ組成物全量に対して35～

(6)

特開2001-271018

19

80重量%が好ましい。

【0038】樹脂は、定着性向上、筆跡の暴走防止の他、顔料分散としての機能や粘度調整、染料の溶解促進のために添加するものであり、シクロヘキサノン、アセトフェノン、尿素などのケトンとホルムアルデヒドとの縮合樹脂、シクロヘキサノンの縮合樹脂及びそれらを水系添加した樹脂、マレイン酸樹脂、スチレンとマレイン酸エステルとの共重合体、スチレンとアクリル酸又はそのエステルとの共重合体、ポリビニルピロリドン、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、脂肪酸エステルとポリアミン類との縮合体であるポリアミド、エポキシ樹脂。

【0039】ポリビニルアルキルエーテル、クマロンーインデン樹脂、ポリテルペン、キシレン樹脂、ロジン系樹脂やその水素添加物、ロジン変性されたマレイン酸樹脂、ビニルピロリドン-酢酸ビニル共重合体、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリル酸ポリメタクリル酸共重合体、ポリオキシエチレンやフェノール樹脂などが挙げられる。これらの樹脂は単独あるいは混合して使用することができる。その使用量はボールペン用油性インキ組成物全量に対して5～50重量%が好ましい。その他必要に応じて、潤滑剤・界面活性剤等を使用できる。

【0040】本発明用油性インキ組成物の調製は、従来公知のインキ組成物の製造方法を適用することができる。即ち、溶剤溶解成分は攪拌混合機で各成分を溶解することによってボールペン用油性インキ組成物等を得ることができ、有彩色粒子として顔料を用いた場合には分散混合機で顔料を分散剤他の成分と共に分散させ、その後必要成分を追加混合することによってボールペン用油性インキ組成物等を得ることができる。なお、製造時、染料などの固形物を溶解させるために加熱することや、顔料などの粗大粒子を除去するためにフィルター、遠心分離を用いることなどは必要に応じて使用できる。

【0041】

【実施例】以下に本発明の実施例、比較例及び試験例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら限定されるものではない。

【0042】実施例1～9、比較例1～7

アルコール可溶染料、各種の有彩色の有機系顔料粒子、溶剤、樹脂及び潤滑剤からなる組み合わせ成分からなる油性ボールペン用インクを下記の製造方法で製造した。なお各実施例1～9で使用した有彩色の有機系顔料粒子の前記した日立製作所製の分光光度計U3300測定装置による前記条件での有彩色スペクトル(波長400～700nmにおける分光反射率(%T))の測定結果を図1に示す。インクの製造においては、先ず有機系顔料は樹脂を分散剤とし、通常良く知られている方法、例えばボールミルや三本ロールなどを用いて分散し、それを遠心冷却器、攪拌機を備えた容器に移した後、その他の成分を投入し、60℃、10時間攪拌し、加圧濾過により

特開2001-271018

(7)

11

12

不純物を除いて表1に示す実施例1～9及び比較例1～6の油性ボールペン用インキを調整した。表1中の組成の数値は質量部を示す。

*

[illegible]

【1044】上記方法で調整した各油性ボールペン用インキをポリプロピレンチューブ、ステンレスチップ（ボールは超鋼合金で、直径1.0mm）を有するリフィールに充填した後、これを市販の三菱鉛筆（株）製のSA-Rの軸に組み立て油性ボールペンに仕上げた。これらのリフィールまたは油性ボールペンを使用した以下の塗れ下が試験を実施した。

【0045】1) 垂れ下がり試験

前述のリフィルを各インクについて15本ずつ50℃、80%RHの恒温高湿槽内に4日保管した場合、及

び35℃、80%RHの恒温高湿槽内に1週間保管した場合について下記の基準で垂れ下がり試験を行った。その結果を表2に示す。

○：チップ先端のボール部分にインクが出てこない。

△：チップ先端のボール部分にインクが少し出ている。

□: チップ先端のボール部分にインクがほぼボール全体を被っている。

×: 下にインクが垂れている。

[0046]

【表2】

(8)

特開2001-271018

13

14

実施例		垂れ下がり試験	
		50℃80%ME	35℃80%湿度
実施例	1	○	○
	2	○	○
	3	○	○
	4	○	○
	5	○	○
	6	○	○
	7	○	○
	8	○	○
	9	○	○
比較例	1	x	□
	2	x	□
	3	x	□
	4	□	□
	5	□	□
	6	□	□

- テップ先端のボール部分にインクが出ていない。
 △ " " が少し出ている。
 □ " " がほぼボール全体を被っている。
 x 下にインクが垂れている。

【0047】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の油性ボールペンインクには油性染料と有彩色の有機顔料粒子を併用して含有させていることで、チップ先端のボール部分にインクが出てこないことから、優れた垂れ下がり防止性能を有する油性ボールペンを提供することができ

る。

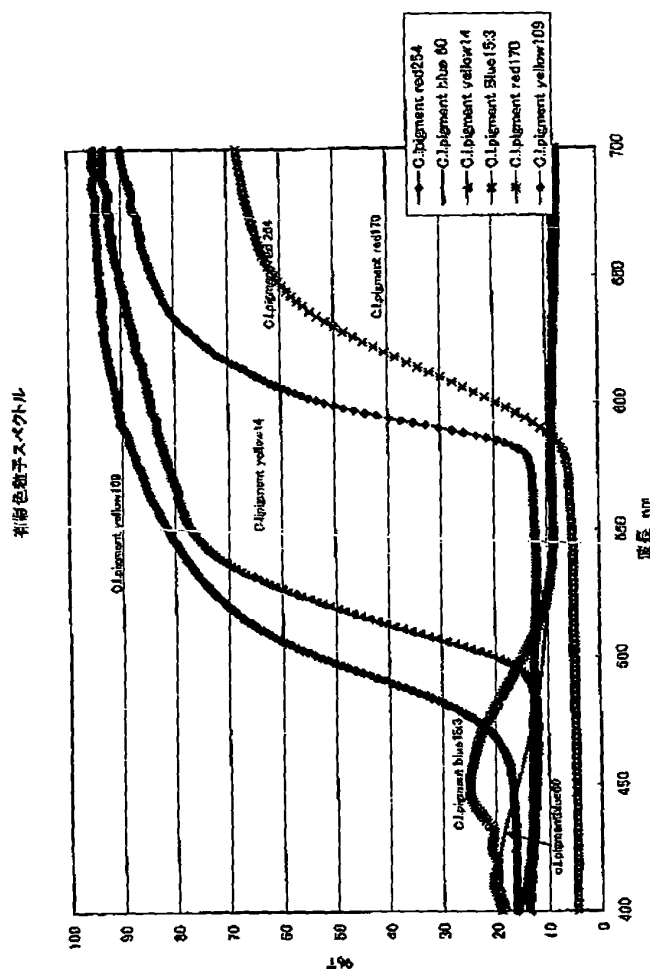
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で使用した有機系顔料粒子の有彩色スペクトル（波長400～700nmにおける分光反射率（%T））の測定結果を示すグラフである。

(9)

特開2001-271018

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成12年9月4日(2000.9.4)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 油溶性染料と樹脂と有機溶剤を少なくと

も含有し、更に上記の有機溶剤に溶解せず油溶性染料との組み合わせで所望のカラー筆記機能となる有彩色の有機顔料粒子が、平均粒子径で100nmから400nmの範囲でインク中に溶解しないで微粒子となって分散し、且つインクの粘度が35℃で1000mPa・secから5000mPa・secであることを特徴とする油性ボールペンインク。

【請求項2】 有彩色の有機顔料粒子が、インク全量中

(10)

特開2001-271018

に1～15重量%含むことを特徴とする請求項1に記載の油性ボールペンインク。

【請求項3】 有彩色の有機顔料粒子が、ポリビニルブチラール樹脂で分散されていることを特徴とする請求項1又は2に記載の油性ボールペンインク。

【請求項4】 有彩色の有機顔料粒子が550nmより長波長側に分光反射率急増領域をもち、且つ550～700nmの波長範囲におおきな拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性性染料との組み合わせで概略赤色であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

【請求項5】 有彩色の有機顔料粒子が550nmより長波長側に分光反射率急増領域をもち、且つ550～700nmの波長範囲におおきな拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性性染料との組み合わせで概略黒色であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

【請求項6】 有彩色の有機顔料粒子が450nmより長波長側に分光反射率急増領域をもち、且つ450～700nmの波長範囲におおきな拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性性染料との組み合わせで概略緑色であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

【請求項7】 有彩色の有機顔料粒子が400～500nmの波長範囲に最大拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性性染料との組み合わせで概略青色であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

【請求項8】 有彩色の有機顔料粒子が400～500nmの波長範囲に最大拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性性染料との組み合わせで概略緑色であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

【請求項9】 有彩色の有機顔料粒子が400～500nmの波長範囲に最大拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性性染料との組み合わせで概略黒色であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】即ち、本発明は、(1)油性性染料と樹脂と有機溶剤を少なくとも含有し、更に上記の有機溶剤に溶解せず油性性染料との組み合わせで所望のカラー筆記描線となる有彩色の有機顔料粒子が、平均粒子径で100nmから400nmの範囲でインク中に溶解しないで微粒子となって分散し、且つインクの粘度が35℃で1000mPa・secから5000mPa・secであることを特

徴とする油性ボールペンインク。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】(2)有彩色の有機顔料粒子が、インク全量中に1～15重量%含むことを特徴とする請求項1に記載の油性ボールペンインク。

(3)有彩色の有機顔料粒子が、ポリビニルブチラール樹脂で分散されていることを特徴とする請求項1又は2に記載の油性ボールペンインク。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】(4)有彩色の有機顔料粒子が550nmより長波長側に分光反射率急増領域をもち、且つ550～700nmの波長範囲におおきな拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性性染料との組み合わせで概略赤色であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

(5)有彩色の有機顔料粒子が550nmより長波長側に分光反射率急増領域をもち、且つ550～700nmの波長範囲におおきな拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性性染料との組み合わせで概略黒色であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】(6)有彩色の有機顔料粒子が450nmより長波長側に分光反射率急増領域をもち、且つ450～700nmの波長範囲におおきな拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性性染料との組み合わせで概略緑色であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】(7)有彩色の有機顔料粒子が400～500nmの波長範囲に最大拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性性染料との組み合わせで概略青色であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

(11)

特開2001-271018

(8) 有彩色の有機顔料粒子が400～500nmの波長範囲に最大拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性染料との組み合わせで微暗緑色であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

*

* (9) 有彩色の有機顔料粒子が400～500nmの波長範囲に最大拡散反射光をもつものであって、筆記描線が油性染料との組み合わせで微暗黒色であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の油性ボールペンインク。

フロントページの続き

(72)発明者 高▲柳▼ 利明
群馬県藤岡市立石1091番地 三菱鉛筆株式会社群馬研究開発センター内

(72)発明者 小林 京子
群馬県藤岡市立石1091番地 三菱鉛筆株式会社群馬研究開発センター内

Fターム(参考) 4J039 A007 BC10 BC11 BC14 BC15
BC25 BC69 B002 BE01 BE02
BE07 BE12 CA04 CA07 DA01
EA15 EA44 EA48 GA27